production mondiale des produits laitiers, et les exportations de beurre et de fromage.

TABLEAU I
PRODUCTION MONDIALE DE PRODUITS LAITIERS (en millions de cwt)

Produit	1938	1951	1952	1953	1954
Beurre (production totale de 23 pays)	57,4	47,5	47,2	51,2	54,2
Fromage (production totale de 20 pays)	29,2	38,7	40,8	43,8	45,2
Lait condensé et évaporé (production totale de 13 pays)	35,3	52,0	52,9	50,9	50,5
Poudre de lait (production totale de 14 pays)	7,2	14,3	17,2	21,5	23,1

TABLEAU II
EXPORTATIONS MONDIALES DE BEURRE ET DE FROMAGE
(moyennes annuelles en millions de cwt)

Produit	1927-30	1931-34	1935-38	1939-42	1943-46	1947-50	1951-54
Beurre ..	9,6	11,2	11,8	7,3	5,4	8,0	8,4
Fromage	6,5	5,7	5,3	5,8	5,5	6,0	7,0

SUPPLEMENT TECHNIQUE

LES PEINTURES A L'OLÉO-CASÉINE ET LEUR EMPLOI DANS LA SIGNALISATION ROUTIÈRE

par

G. GÉNIN

Ingénieur E. P. C.

L'utilisation de la caséine dans la préparation des peintures à l'eau est connue depuis des siècles et on cite fréquemment l'exemple de Michel-Ange qui utilisait un mélange de lait sur, d'huile et de pigment pour la réalisation d'effets lumineux dans ses décorations murales. Il s'agissait en fait d'un type de peinture à l'oléo-caséine, mais sous une forme commerciale ce produit n'a fait son apparition qu'il y a environ une trentaine d'années.

Dans la préparation de ces peintures, la caséine est utilisée comme agent dispersant pour la préparation d'une émulsion du

type huile dans eau, qui constitue un liant pour le pigment et permet la formation d'un revêtement protecteur et durable. Une peinture à l'oléo-caséine est vendue sous la forme d'une pâte à environ moitié prix de celui d'une peinture à l'huile et au point de vue qualité, est considérée comme un produit intermédiaire entre les peintures à l'huile et les peintures à l'eau. L'emploi de ces produits est aujourd'hui assez développé aux Etats-Unis et en Europe où leur fabrication est réalisée suivant une technique parfaitement mise au point. Signalons par exemple, l'application très importante qui a été faite de ces peintures à l'Exposition de Chicago « Un siècle de progrès » en 1933 et en 1934, ces peintures étant en particulier utilisées pour la décoration des bâtiments éclairés la nuit de l'extérieur.

Plus récemment, une étude a été entreprise en Nouvelle-Zélande où jusqu'à présent la qualité de ces produits avait été très irrégulière au point de vue manque de durabilité, décomposition au cours du magasinage et sédimentation des pigments, afin de répondre à un but bien particulier : celui de la préparation de peintures destinées à la signalisation routière. Cette étude a été entreprise par W. R. MUMMERY [1] du Dairy Research Institute of New-Zealand et, étant donné qu'elle constitue pour la caséine un débouché important en cette période de développement de la circulation routière, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'en reproduire une large analyse.

Les peintures pour signalisation routière peuvent se grouper en deux catégories : celles destinées à la réalisation de lignes de trafic tracées sur les routes et qui sont généralement constituées par une dissolution de gomme naturelle dans un liant tel que dérivé du pétrole ou alcool dénaturé, et celles destinées à la signalisation routière proprement dite, qu'on utilise par exemple pour la peinture des barrières, des approches de pont, des poteaux télégraphiques, des supports de lampadaires, et qu'on peut préparer en partant d'un liant à base d'huile et de caséine. C'est sur cette deuxième catégorie de peintures que les travaux ont particulièrement porté.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Afin d'apprécier les qualités d'endurance des différents échantillons de peinture dont on envisageait la préparation, deux essais ont été prévus : un essai de résistance à l'abrasion et un essai de résistance à l'eau.

Essai de résistance à l'abrasion

L'essai était effectué en utilisant une table tournante d'un

diamètre de 300 mm., actionnée par un moteur électrique et sur laquelle on plaçait une plaque métallique recouverte en différents points des différents échantillons de peinture qu'on désirait comparer et d'un échantillon de peinture de qualité connue servant de témoin. Une fois que la table était animée d'un mouvement de rotation constant, on déposait sur elle un bras à l'extrémité duquel était fixée une petite roue en fer, qui par conséquent, roulait sur la surface peinte sous l'action du déplacement de la table tournante. L'essai était poursuivi pendant un temps déterminé et il suffisait donc de comparer à la fin de l'expérience l'état des différents échantillons de peinture.

Essai de résistance à l'eau

Une couche de peinture était appliquée à la surface d'une brique rouge de revêtement et subissait un séchage d'une durée de deux heures à la température ambiante et dans une atmosphère dont l'humidité relative n'était pas inférieure à 85 %. On la soumettait alors pendant quinze minutes à une pulvérisation d'eau froide assurée par une pomme d'arrosoir de caractéristiques dimensionnelles bien déterminées. Le récipient contenant l'eau était suspendu, de telle sorte que les gouttelettes d'eau tombent d'une hauteur de 60 centimètres sur la surface peinte de la brique. On examinait ensuite l'état de la peinture.

Les recherches sur les différentes peintures préparées par MUMMERY ont porté sur un certain nombre de points particuliers intéressant les diverses caractéristiques de la peinture.

1° Composition du liant.

Caséine. — La caséine lactique convient comme agent émulsifiant destiné à la préparation des peintures qui doivent être appliquées sur des surfaces relativement peu absorbantes. Si au contraire, la surface à peindre est poreuse, ce qui est le cas avec certains matériaux de construction, il est nécessaire d'utiliser des mélanges de caséine et de colle animale et par exemple, un produit constitué de parties égales de caséine et de colle animale donne de bons résultats. Les pellicules de peinture préparées avec de la caséine seule sont plus brillantes et plus résistantes à l'eau que celles renfermant un mélange de colle et de caséine et on a donc eu recours à ces peintures dans tous les cas où cela était possible.

Huile. — Les peintures préparées avec de l'huile de bois de Chine donnent des films plus durables et qui résistent mieux à l'attaque des champignons que celles contenant la même proportion d'huile de lin. Cependant, l'huile de bois de Chine n'est pas toujours, dans certains pays, d'un approvisionnement facile et on

a constaté qu'on obtenait un liant convenable en partant d'un mélange à proportions égales d'huile de lin crue et d'huile de lin cuite. On mélange une partie de ces huiles avec trois parties d'eau pour préparer l'émulsion. On a constaté souvent qu'en accroissant la proportion d'huile au-dessus de 30% en volume, on diminue la durabilité des peintures, en particulier lorsque celles-ci sont utilisées pour des travaux extérieurs.

2° Composition du mélange de pigments.

MUMMERY a envisagé l'emploi de différents pigments : lithopone, oxyde de zinc, dioxyde de titane, blanc de Meudon, baryte, kaolin, silice, et ciment Portland blanc. Voici les caractéristiques que l'on peut obtenir en utilisant l'un ou l'autre de ces produits.

Le lithopone permet d'obtenir d'excellentes peintures lorsque les pigments employés renferment 70 parties de ce produit qui possède une bonne durabilité et une opacité convenable. On a d'ailleurs observé que très fréquemment ces qualités étaient dues à l'agent insolubilisant ajouté, comme nous le verrons par la suite, pour augmenter la résistance de la caséine au vieillissement. L'oxyde de zinc contribue à améliorer la durabilité et le pouvoir couvrant de la peinture. Il possède également des qualités fongicides. Le blanc de Meudon dans un liant à base d'huile et de caséine est opaque, et joue par conséquent, le rôle d'un vrai pigment et non pas simplement d'une charge. Il doit cependant être de très bonne qualité. Le dioxyde de titane a surtout été utilisé en mélange avec d'autres pigments tels que lithopone et oxyde de zinc pour la préparation de peintures pour travaux d'intérieur. Le kaolin peut être employé en mélange avec le blanc de Meudon pour améliorer la qualité de ce dernier, et en particulier ses propriétés couvrantes, de même que la baryte augmente la résistance à l'abrasion et aux agents atmosphériques de la peinture. La silice, sous forme de quartz pulvérisé, augmente la durabilité, mais manque de pouvoir couvrant, les terres diatomées, une autre forme de silice, améliorent les qualités d'application au pinceau de la peinture. Enfin, le ciment Portland améliore la durabilité, mais rend l'application plus difficile. Cependant, une peinture blanche contenant ce pigment devient crème au bout d'un certain temps d'exposition.

3° Produits pour retarder la sédimentation des pigments.

L'asbestine est généralement recommandée comme charge pour retarder dans une peinture la sédimentation des pigments. On peut également utiliser de la bentonite et dans ce but, MUMMERY a préparé des échantillons de peinture dont les pigments renfermaient 10, 5 et 2,5% de bentonite. L'expérience a montré

qu'une proportion de 2,5% de bentonite est suffisante pour empêcher la sédimentation des pigments et que la consistance de cette peinture est supérieure à la fois à celle d'un échantillon témoin ne contenant pas de bentonite et à celle d'un échantillon en contenant une plus forte proportion.

4° Emploi d'agents permettant d'augmenter la durabilité des peintures.

La durabilité d'une peinture à la caséine peut être augmentée par l'addition de substances permettant d'insolubiliser cette caséine, ainsi que la colle animale. On a utilisé dans ce but, pendant de nombreuses années, un mélange de formaldéhyde et d'ammoniac, puis SUTTERMEISTER et BROWNE [2] ont signalé l'emploi de chromates dont la présence permet à la lumière d'insolubiliser la caséine et enfin FLOYD et SHORE [3] ont montré que les agents oxydants tels que le permanganate de potassium et l'eau oxygénée peuvent, dans certaines conditions, éliminer le groupe aminé des amino-acides, cette opération s'accompagnant de l'oxydation de l'atome de carbone sur lequel le groupe carbonyle est fixé. MUMMERY a examiné l'utilisation du bichromate de potassium dans la proportion de 4% en poids et a constaté que la présence de ce produit permet d'améliorer sensiblement la durabilité de la peinture. Ce composé de potassium peut être remplacé par le sel de sodium correspondant.

5° Emploi d'agents de conservation.

Jusqu'à ces dernières années, le phénol a été, tout au moins en Nouvelle-Zélande, le produit le plus souvent utilisé pour assurer la conservation des peintures à l'oléo-caséine. Le phénol présente l'inconvénient d'avoir une odeur très pénétrante et, comme il doit être utilisé en proportion assez élevée, les peintures qui en contiennent ne peuvent pas par exemple, être utilisées pour la peinture de magasins destinés à contenir des produits alimentaires. Des travaux ont donc été entrepris sur d'autres produits, en particulier les sels de sodium de la salicylanilide et l'acide crésylique. Ce dernier s'est révélé efficace, en proportion raisonnable et une peinture en contenant par exemple 6 grammes par litre de liant est pratiquement inodore et peut parfaitement être utilisée pour la peinture de salles de conservation du beurre. Une peinture protégée par cet agent est encore en bon état deux ans après sa fabrication.

6° Emploi de produits fongicides.

Le rôle de ces produits est d'empêcher le développement de colonies de moisissures sur les pellicules de peinture après leur

application. MUMMERY a essayé l'emploi de différentes substances : monochlorosothymol, sel de sodium de la salicylanilide, trichlorophénate de sodium, et pentachlorophénate de sodium. A cet effet, des proportions variables de ces produits ont été incorporées dans une peinture à l'oléo-caséine préparée en partant d'huile de lin, de lithopone et de blanc de Meudon et ne contenant aucun autre agent susceptible de présenter des propriétés fongicides. Ces peintures ont été comparées à d'autres ne contenant pas d'agents fongicides, et ont été appliquées soit sur de petits carreaux de faïence, soit sur des blocs de bois et ensemencés avec différentes espèces de champignons. Des éprouvettes d'essai ont alors été placées dans des récipients en verre dont l'air était saturé d'humidité et abandonnées à la température ordinaire.

Dans ces conditions, le pentachlorophénate de sodium s'est révélé l'agent le plus efficace et il protège les peintures contre le développement des moisissures lorsqu'il est introduit dans la peinture dans la proportion de un demi pour cent. Cependant, des essais pratiques effectués dans une atmosphère où le nombre de spores de moisissures était considérable, ont montré que cette proportion pouvait être insuffisante. En opérant par exemple dans certains ateliers de laiterie, comme les ateliers où s'effectue le lavage des pots à lait, on a constaté qu'une proportion de 2 % de pentachlorophénate de sodium pouvait être nécessaire, cette proportion entraînant d'ailleurs une légère coloration en jaune de la peinture. Les dérivés du mercure sont très efficaces, mais ils ont l'inconvénient de brunir la peinture, par suite d'une réaction du chlorure mercurique avec le soufre contenu dans la caséine.

COMPARAISON DE PEINTURES A L'OLÉO-CASÉINATE

Cette comparaison a porté sur trois séries de peintures à l'oléo-caséine : deux séries de peintures pour travaux extérieurs, par exemple peintures de barrières, approches de ponts, poteaux téléphoniques, et une série de peintures pour travaux intérieurs, par exemple pour la peinture des ateliers de laiterie.

1^{re} série : Peintures à l'oléo-caséine pour travaux extérieurs

Ces essais ont porté sur 24 peintures comportant le même liant, mais renfermant différents mélanges de pigments et sur une peinture dont le liant était constitué par une dissolution de caoutchouc. Certaines de ces peintures contenaient différents agents insolubilisants, aucune d'entre elles ne renfermait de produits fongicides, mais toutes contenaient des agents de conservation destinés à assurer leur stockage pendant un temps prolongé.

Deux couches de ces peintures ont été déposées sur différents

subjectiles, comme par exemple morceaux de bois, briques, plaques de fibro-ciment, plaques de béton, et les éprouvettes ont été exposées au nord pendant deux ans dans des régions humides et boisées. La peinture contenant du bichromate de potassium comme agent insolubilisant présente une excellente durabilité après douze mois d'exposition et donne une pellicule possédant des qualités de résistance à l'abrasion et à l'humidité satisfaisantes. C'est cette peinture dont les propriétés ont servi d'étalon pour l'établissement de la norme de la Nouvelle-Zélande, NZSS. E 67 de 1940. D'autres peintures ont également donné d'assez bons résultats, mais présentaient certaines infériorités dans un domaine ou dans un autre.

2^e série : Peintures à l'oléo-caséine pour travaux extérieurs

Dix formules de peintures ont été essayées : quatre d'entre elles contenaient le même mélange de pigments, mais différents liants, les six autres contenaient le même liant, mais différents mélanges de pigments. Ces dernières renfermaient également du bichromate de potassium comme agent insolubilisant et toutes étaient additionnées d'agents de conservation et de fongicides.

Les résultats obtenus ont montré que tous ces produits présentaient les mêmes qualités en ce qui concerne leur facilité d'application, leur brillance, leur résistance à l'abrasion, leurs qualités de conservation. Néanmoins, c'est la peinture contenant comme pigment un mélange de 70 parties de lithopone, 20 d'oxyde de zinc, et 10 de dioxyde de titane, qui a donné les meilleurs résultats. Le liant de cette peinture était constitué par un mélange de 10 parties d'huile de lin crue, 10 d'huile de lin cuite, 6 de caséine et de colle animale, 66 d'eau.

3^e série : Peintures pour travaux extérieurs

Deux peintures différentes ont été préparées présentant des compositions variables, en ce qui concerne la proportion des pigments. Ces peintures ont donné dans l'ensemble de bons résultats lorsqu'elles sont utilisées pour la protection de l'intérieur des bâtiments d'une laiterie.

RÉSUMÉ

De l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces essais dont on pourra trouver le détail dans la publication originale de MUMMERY, on peut tirer les conclusions suivantes en ce qui concerne la composition des produits donnant les meilleurs résultats.

A. Liant

Les principaux constituants du liant sont, comme nous l'avons

indiqué dans ce qui précède les suivants ; les quantités indiquées ci-dessous étant calculées en vue de la préparation de 4 l. 54 de liant :

Caséine (avec ou sans colle animale). — Quand on utilise la caséine lactique seule, on dissout 454 grammes de produit broyé dans 1 l. 126 d'une solution alcaline contenant un tiers de son poids de carbonate d'ammonium et un vingtième de son poids de borax. La température de la solution ne doit pas être portée à plus de 49° C. Si on prévoit l'emploi de colle animale, on dissout 224 grammes de colle de menuisier dans 1 l. 126 d'eau en opérant à 49° C. et on mélange la solution avec la moitié de la solution de caséine dont la préparation est décrite ci-dessus.

Huile de lin. — On prépare un mélange de 0 l. 568 d'huile de lin crue et 0 l. 568 d'huile de lin cuite.

Agent de conservation. — On utilise 28 cm³ 41 d'acide crésylique.

Fongicide. — On utilise 56 grammes de pentachlorophénate de sodium ce qui correspond à environ 0,75 % du poids de peinture. Il s'agit de la quantité minimum nécessaire, mais on peut doubler cette proportion sans altérer la blancheur de la peinture.

Agent de suspension. — On mélange à sec 50 grammes de bentonite finement broyée avec la caséine avant de procéder à la dissolution de cette dernière lorsqu'on désire utiliser cet agent. Cette proportion correspond à 2,5 % en poids du mélange de pigments.

Eau. — On ajoute aux constituants qui précèdent une quantité suffisante d'eau pour porter le volume du mélange à 4 l. 54. On obtient ainsi une pâte que l'on peut additionner de 14 à 30 % d'eau pour la diluer au moment de son application.

Agent insolubilisant. — On utilise 454 cm³ d'une solution à 5 % de bichromate de potassium dans l'eau. Afin de retarder l'action de cet agent oxydant sur la caséine ou la colle animale, cette addition ne se fait qu'après incorporation des pigments.

B. Pigments

Pour les peintures pour travaux extérieurs, un mélange de lithopone et de blanc de Meudon donne satisfaction. Pour les travaux intérieurs, lorsqu'on cherche à obtenir un produit conservant sa blancheur et présentant un bon pouvoir couvrant on utilise un mélange de lithopone, d'oxyde de zinc et de bioxyde de titane.

En résumé, l'emploi pour la peinture de surfaces non absorbantes d'une peinture grasse contenant une certaine proportion de caséine permet d'obtenir une pellicule brillante et possédant de bonnes qualités de résistance à l'eau. Pour les surfaces absorbantes, il y a avantage à incorporer dans cette peinture grasse des propor-

tions égales de caséine et de colle animale. Comme agents fongicides, on utilisera du pentachlorophénate de sodium, de l'acide crésylique pour améliorer les qualités de conservation de la peinture, du bichromate de potassium pour augmenter la durabilité de celle-ci, aussi bien pour les travaux extérieurs que pour les travaux intérieurs, la bentonite enfin permet de retarder la pigmentation des pigments.

RÉFÉRENCES

- [1] W. R. MUMMERY. *The New Zealand of Science and Technology*, 1949, 30 sec. B., n° 6, p. 297.
- [2] SUTTERMEISTER et BROWNE. *Caséin and its industrial applications*, 2^e éd., 1939, p. 337.
- [3] FLOYD et SHORE. *Chemistry of the proteins*, 1938, p. 47.

Bulletin analytique

1^o Revues

Textiles et pellicules

Druce (E.). — Méthode chimique pour la détermination des fibres de protéines en mélange avec la laine. *Journal Textile Inst.*, 1955, t. XLVI, p. T 512.

La laine modifiée par un traitement d'oxydation, avec une solution aqueuse et froide à 3 % d'acide peracétique, est dissoute et séparée ainsi des fibres de protéine par une solution chaude de soude caustique à 0,1 N. Dans cette opération une faible proportion de fibres de protéine peut se dissoudre et des facteurs de correction sont donnés pour tenir compte de cette faible solubilité pour les fibres protéiniques suivantes : Arvil, Fibrolene BX et Vicara.

G. Génin.

Zahn (H.). — Amélioration des fibres de protéines par modification chimique. *Öster. Chem. Ztg.*, 1956, t. LVII, p. 12.

Etude des principaux travaux publiés sur le traitement chimique des fibres de protéine en vue d'en améliorer les qualités et la résistance. Cette revue est accompagnée de quarante références traitant du sujet.

G. Génin.

Anonyme. — Méthode standard d'analyse chimique quantitative des mélanges de fibres protéiniques et non protéiniques. *Journal Textile Inst.*, 1946, t. XLVII, p. P 278.

Cet article reproduit un projet de norme établi sous la référence n° 39, par le Textile Institute of Great Britain.

La fibre de protéine est dissoute au moyen d'une solution alcaline d'hypochlorite de sodium et on part à cet effet d'un échantillon de poids connu